

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-147720

(43)Date of publication of application : 02.06.1998

(51)Int.Cl.

C08L101/00  
C08F291/00  
C08K 5/00  
C08L 23/00  
C08L 29/04  
C08L 59/00  
C08L 67/02  
C08L 69/00  
C08L 71/02  
C08L 77/00

(21)Application number : 09-273461

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 19.09.1997

(72)Inventor : WATANABE ICHJI

(30)Priority

Priority number : 08271555 Priority date : 20.09.1996 Priority country : JP

(54) **CROSSLINKABLE RESIN COMPOSITION, CROSSLINKED MOLDING OBTAINED THEREFROM AND USE THEREFOR**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a crosslinkable resin composition which can give a crosslinked molding improved in mechanical strengths, heat resistance, oil resistance, abrasion resistance and shape memory by mixing a specified crystalline polymer with a crosslinking monomer.

SOLUTION: At least one crystalline polymer (A) having a number-average molecular weight of 10,000-300,000 and a melting point of 90° C or above and selected from among polyolefins aliphatic polyesters, aromatic polyester, polyether resins, polyamide resins and poly(vinyl alcohol) resins in the amount of 100 pts.wt. is mixed with 0.1-30 pts.wt. crosslinking monomer (B) which can restrain molecular chains of component A upon irradiation with an actinic radiation and selected among polyfunctional acrylic monomers and polyfunctional allyl monomers to obtain a crosslinkable resin composition. This composition is melt-kneaded and molded into a molding having any desired shape. This molding is crosslinked by irradiation with an actinic radiation selected among electromagnetic waves, electron beams and/or particle beams in a dosage of 0.1-30MRad.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 ( J P )

(12)公開特許公報 ( A )

(11)特許出願公開番号

特開平 1 0 - 1 4 7 7 2 0

(43)公開日 平成 1 0 年 ( 1 9 9 8 ) 6 月 2 日

(51)Int.Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08L101/00			C08L101/00	
C08F291/00			C08F291/00	
C08K 5/00			C08K 5/00	
C08L 23/00			C08L 23/00	
29/04			29/04	Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 6 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平 9 - 2 7 3 4 6 1  
(22)出願日 平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 9 月 1 9 日  
(31)優先権主張番号 特願平 8 - 2 7 1 5 5 5  
(32)優先日 平 8 ( 1 9 9 6 ) 9 月 2 0 日  
(33)優先権主張国 日本 ( J P )

(71)出願人 0 0 0 0 0 2 9 0 1  
ダイセル化学工業株式会社  
大阪府堺市鉄砲町 1 番地  
(72)発明者 渡辺 一司  
広島県大竹市玖波 4 - 4 - 2  
(74)代理人 弁理士 三浦 良和

(54)【発明の名称】 架橋性樹脂組成物、それから得られる架橋成形体およびその用途

(57)【要約】

【課題】 結晶性ポリマーを使用し、満足できるレベルでの溶融時のゴム弾性や形状記憶性を有する架橋成形体を得ること。

【解決手段】 数平均分子量が 1 0 , 0 0 0 ~ 3 0 0 , 0 0 0 の範囲にある融点 9 0 ℃以上の結晶性ポリマー

( A ) 1 0 0 重量部に対して、活性エネルギー線照射により該結晶性ポリマー ( A ) の分子鎖を拘束できる架橋性モノマー ( B ) 0 . 1 ~ 3 0 重量部を配合してなる架橋性樹脂組成物及び活性エネルギー線照射によるその架橋成形体並びにその製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 数平均分子量が 10,000～300,000 の範囲にある融点 90℃以上の結晶性ポリマー (A) 100 重量部に対して、活性エネルギー線照射により該結晶性ポリマー (A) の分子鎖を拘束できる架橋性モノマー (B) 0.1～30 重量部を配合してなる架橋性樹脂組成物。

【請求項 2】 結晶性ポリマー (A) がポリオレフィン、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリエーテル系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂またはこれらの樹脂の混合物である請求項 1 記載の架橋性樹脂組成物。

【請求項 3】 ポリオレフィンが、ポリエチレン、ポリプロピレン、結晶性共重合ポリオレフィン、または、これらの混合物である請求項 2 記載の架橋性樹脂組成物。

【請求項 4】 脂肪族ポリエステルが、ポリ乳酸、ポリヒドロキシ酪酸、ポリブチレンサクシネート、これらの構成モノマーの共重合体、または、これらの混合物である請求項 2 記載の架橋性樹脂組成物。

【請求項 5】 芳香族ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンイソフタレート、これらの共重合体、または、これらの混合物である請求項 2 記載の架橋性樹脂組成物。

【請求項 6】 ポリエーテル系樹脂が、ポリオキシメチレン樹脂、ポリオキシメチレン共重合体、ポリエチレンオキシドまたはポリプロピレンオキシドである請求項 2 記載の架橋性樹脂組成物。

【請求項 7】 ポリアミド樹脂が、ナイロン 6、ナイロン 66、ナイロン 12 またはこれらの樹脂の混合物である請求項 2 記載の架橋性樹脂組成物。

【請求項 8】 架橋性モノマー (B) が多官能アクリル系モノマーまたは多官能アリル系モノマーであることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の架橋性樹脂組成物。

【請求項 9】 多官能アクリル系モノマーが、エチレンオキシド変性ビスフェノール A ジ (メタ) アクリレート、1,4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、EO 変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、PO 変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリス (アクリロキシエチル) イソシアヌレート、トリス (メタクリロキシエチル) イソシアヌレートおよびこれらの混合物からなる群から選ばれた少なくとも一種であ

ることを特徴とする請求項 8 記載の架橋性樹脂組成物。

【請求項 10】 多官能アリル系モノマーが、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルベンゼンホスフォネートおよびこれらの混合物からなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項 8 記載の架橋性樹脂組成物。

【請求項 11】 活性エネルギー線が、電磁波、電子線および/または粒子線である請求項 1 記載の架橋性樹脂組成物。

【請求項 12】 請求項 1～10 のいずれかに記載の架橋性樹脂組成物を溶融して成形した後、活性エネルギー線を照射することを特徴とする架橋成形体の製造方法。

【請求項 13】 請求項 1～10 のいずれかに記載の架橋性樹脂組成物を成形した後、活性エネルギー線を照射して得られる架橋成形体。

【請求項 14】 請求項 13 記載の架橋成形体からなる生活用品、自動車部品、家電製品部品または工業機械部品。

【請求項 15】 請求項 13 記載の架橋成形体からなるフィルム、シート、繊維、単繊維、テープまたは容器。

【請求項 16】 請求項 13 記載の架橋成形体からなる被覆ケーブル、チューブ、ベルトまたはギア。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は架橋性樹脂組成物、それから得られる架橋成形体およびその用途に関する。更に詳しくは、未架橋の結晶性ポリマー重合体と比較して機械的強度、耐熱性、耐油性、耐摩耗性等の諸物性に優れ、溶融時に外力を加えるとゴム弾性を示しながら変形し、冷却固化するとその形状を保つが、再溶融すると初期の形状に復元しようとするいわゆる形状記憶性を有する架橋成形体とその用途、および前記成形体を与える架橋性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 結晶性ポリマーに、活性エネルギー線を照射し、分子間架橋を行う技術は公知であり、ポリエチレンに活性エネルギー線を照射し分子間架橋することにより電線やケーブルの被覆に実用化されている。また結晶性ポリマーを架橋させることにより、形状記憶性が発現することも公知である。ポリエチレンのように、活性エネルギー線によって架橋し易くポリマー鎖の切断や臭気の発生が少ないポリマーに対しては、直接、活性エネルギー線を照射しても問題は少ないが、ポリプロピレンのようにポリマー鎖の切断が起こり易い樹脂に対しては、活性エネルギー線を直接照射することによって架橋成形体を得ることは困難であった。また、ポリエチレンに対しても、より少ないエネルギーによって、架橋を起こす方が、効率的であることは明らかであった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低エネルギーの活性エネルギー線を直接照射することによってポリマー鎖の切断を抑え、溶融時のゴム弾性や形状記憶性を有する架橋成形体を得ること、および、上記架橋成形体の効率的な製造方法を確立することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、数平均分子量が10,000~300,000の範囲にある融点90℃以上の結晶性ポリマー(A)の分子鎖を、特定の架橋性モノマー(B)に活性エネルギー線を照射して形成される架橋構造によって拘束することにより、耐溶媒性が向上し、溶融時のゴム弾性や形状記憶性を有する架橋成形体を得られること、およびこれらのシート、フィルム、繊維、トレイ、ボトル、袋等の架橋成形体の製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち本発明の第一によれば、数平均分子量が10,000~300,000の範囲にある融点90℃以上の結晶性ポリマー(A)100重量部に対して、活性エネルギー線照射により該結晶性ポリマー

(A)の分子鎖を拘束できる架橋性モノマー(B)0.1~30重量部を配合してなる架橋性樹脂組成物が提供される。また本発明の第二によれば、前記架橋性樹脂組成物を成形した後、活性エネルギー線を照射することの特徴とする架橋成形体の製造方法が提供される。また本発明の第三によれば、前記により得られる架橋成形体が提供される。さらに本発明の第四によれば、前記架橋成形体の各種用途が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の架橋性樹脂組成物に用いる融点(Tm)90℃以上の結晶性ポリマー(A)は特に限定を受けなく、公知の結晶性ポリマーのほとんどすべてを用いることができる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、結晶性共重合ポリオレフィン等のポリオレフィン樹脂、ポリ乳酸、ポリ酪酸、ポリブチレンサクシネート等の脂肪族ポリエステルまたはそれらの共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンイソフタレート等の芳香族ポリエステルまたはそれらの共重合体、ポリオキシメチレン等の結晶性ポリエーテル樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12等のポリアミド樹脂またはこれらの樹脂の混合物が挙げられる。また、本発明で使用する結晶性ポリマー(A)が生分解性を有する脂肪族ポリエステルである場合には、使用後に自然環境中で容易に分解され、環境保全の点で好ましい。このような生分解性を有する脂肪族ポリエステルとして、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール等の多価アルコールと、無水フタル酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸その他の脂肪族ジカルボン酸等の多塩基酸と

の重縮合物(ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート等)；ポリ(ε-カプロラクトン)、ポリバレロラクトン、ポリブチロラクトン等のポリラクトン；ポリ乳酸等のヒドロキシカルボン酸の自己縮合物；ラクトンやグリコリドを含むラクチド等との共重合体等が例示できる。また、上記樹脂を主体とする共重合体や変性物の他、上記樹脂を50重量%以上含有する他の非晶性ポリマーおよび/または他の結晶性ポリマーとの混合物等も使用できる。

【0007】本発明で用いられる融点90℃以上の結晶性ポリマー(A)の数平均分子量は10,000~300,000、好ましくは40,000~200,000、更に好ましくは60,000~150,000の範囲である。上記分子量が10,000未満の場合は、本発明の目的物である多種架橋成形品を製造することが困難であり、製造されたとしても機械的強度は著しく低くなり、逆に300,000を上回る場合には、溶融粘度が高すぎて成形加工性が低減するため好ましくない。

【0008】更に樹脂以外の成分として、各種安定剤、各種充填剤、その他の混合可能成分を任意の割合で含有していても問題ない。特に、活性エネルギー線に対して分子鎖切断、臭気、着色の発生が起こり易いポリマーに対しては、各種安定剤を添加することが好ましい。

【0009】本発明における架橋性モノマー(B)としては、単一の架橋性モノマーまたは2種以上の架橋性モノマーの混合物が使用できる。また、必要に応じて適切な開始剤、触媒、安定剤等と共に融点90℃以上の結晶性ポリマーに配合・混合し、活性エネルギー線照射によって架橋できるモノマーであれば特に制限を受けない。

【0010】架橋性モノマー(B)としては、多官能アクリル系モノマー、多官能アリル系モノマー、およびこれらの混合モノマー等が挙げられる。更に具体例を挙げると、例えば、多官能アクリル系モノマーとしては、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレートおよびこれらの混合物が一般的である。特にトリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート(トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸のトリアクリル酸エステ

ル)は皮膚刺激性が低く好ましく使用できる。

【0011】多官能アリル系モノマーとしては、例えば、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルベンゼンホスフォネートおよびこれらの混合物等がある。

【0012】架橋性モノマー(B)には、必要に応じて開始剤、触媒、安定剤等を添加することができる。これらの開始剤、触媒、安定剤等は架橋性モノマー(B)に添加してもよいし、結晶性ポリマー(A)に添加してもよいし、活性エネルギー線照射によって架橋できれば特に制限を受けない。例えば活性エネルギー線として、紫外線を用いる場合は、アセトフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサノン系等の光開始剤や光開始助剤、鋭感剤等が挙げられる。

【0013】本発明の架橋性樹脂組成物は、融点90℃以上の結晶性ポリマー(A)100重量部に対して、架橋性モノマー(B)を0.1~30重量部、好ましくは0.2~20重量部、更に好ましくは0.3~10重量部を配合して成る。架橋性モノマー(B)の配合量が0.1重量部未満の場合は、結晶性ポリマー(A)の分子鎖を拘束するには不十分で、溶融時のゴム弾性や形状記憶性が満足できるレベルでなく、逆に30重量部を上回る場合には、得られる架橋体が剛直になりすぎて、靱性が低下する傾向があるため好ましくない。

【0014】架橋性樹脂組成物には、必要に応じて、熱可塑性樹脂および硬化性オリゴマー、各種安定剤、難燃剤、帯電防止剤、防カビ剤、可塑剤、粘性付与剤等の添加剤、ガラス繊維、ガラスビーズ、金属粉末、タルク、マイカ、シリカ等その他の無機、有機充填材、更には、染料、顔料等の着色剤等を加えることができる。

【0015】また本発明の架橋成形体には、使用用途によっては、上記他の物質を適当な時期に混合または塗布することができる。

【0016】本発明の架橋成形体の製造方法としては、特に制限を受けないが、融点90℃以上の結晶性ポリマー(A)と架橋性モノマー(B)を前記比率で配合し、溶融混練して架橋性樹脂組成物とし、これをシート、フィルム、繊維、トレイ、容器、袋等の各種成形体を成形した後、活性エネルギー線の照射して、組成物に含まれる架橋モノマー(B)により融点90℃以上の結晶性ポリマーを架橋する方法により架橋成形体を得ることができる。

【0017】使用する溶融混練機または成形機については、公知のものが問題なく使用できる。例えば溶融混練機としては押出機、ニーダー、ロール、スタティックスミキサー等が成形機としては、押出成形機、圧縮成形機、真空成形機、ブロー成形機、Tダイ型成形機、射出成形機、インフレーション成形機等が挙げられる。

【0018】本発明における活性エネルギー線としては、電磁波、電子線(EB)、粒子線およびこれらの組

み合わせが挙げられる。電磁波としては、紫外線(UV)、X線が挙げられる。これらの活性エネルギー線は、公知の装置を用いて照射することができる。電子線(EB)の場合の加速電圧としては100~5,000KV、照射線量としては0.1~30Mradの範囲が適当である。

【0019】各種成形体を成形した上で、活性エネルギー線を照射するときの温度は、結晶性ポリマー(A)と架橋性モノマー(B)の種類あるいは比率等によるが、室温で架橋成形体を得ることができることはもちろん、各種成形体を成形したそのままの温度でも架橋成形体を得ることができる特徴がある。このように、本発明によれば従来、熱架橋では困難な条件で製造することが可能であり、あるいは得られた架橋成形体の形状安定性が良いという特徴がある。

【0020】本発明により、結晶性ポリマーの諸物性がさらに向上する。本発明の架橋成形体の用途の代表例としては、従来、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ナイロン、ポリプロピレン(PP)等が使用されているフィルム、繊維、容器等の市場分野、および、コーティングやアロイ化等の技術によりカバーしていた被覆ケーブル、チューブ、ベルト、ギア等の自動車部品、家電製品部品、工業機械部品等の市場分野が挙げられる。

【0021】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0022】架橋成形体の物性は下記の条件で測定した。

(a)溶融時のゴム弾性：融点以上に加熱し、シートを溶融させ、伸長しゴム弾性の有無を確認した。

(b)復元率：5mm×4cmのシートを融点以上で溶融し、100%（全長8cm）まで伸長し、このまま冷却固化した。その後再溶融した際に何%復元するかを測定した。

(c)クロロホルム浸漬：室温、24時間。

【0023】〔実施例1~4〕融点90℃以上の結晶性ポリマー(A)としてTm115℃のポリブチレンサクシネート（昭和高分子（株）製ビオノーレ1003）またはポリブチレンサクシネートとポリカプロラクトン（ダイセル化学工業（株）製PLACCELH7）の混合物を、架橋性モノマー(B)としてトリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート（日立化成製ファンクリルFA-731A）またはトリアリルシアヌレートを、表-1に記載する割合で加え、150℃で5分間溶融混練した。得られた組成物を、プレス成形機を用いて、150℃で10分間加熱プレスし、厚さ0.5mmのシートを得た。この段階では、まだ架橋反応は進行していなかった。このシートの両面に対し、加速電圧200KV、照射線量1Mrad、室温の条件下で電子線照射を

行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 4 】 【 比較例 1 ~ 2 】 比較のため、結晶性ポリマー (A) として実施例で用いた融点 9 0 ° C 以上の結晶性ポリマー (A) を使用し、架橋性モノマーを使用しせずに電子線照射を同条件で行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 5 】 【 実施例 5、6 】 融点 9 0 ° C 以上の結晶性ポリマー (A) として、T<sub>m</sub> 1 8 0 ° C のポリ乳酸 (島津製作所 (株) 製ラクティ 1 0 1 2) または T<sub>m</sub> 1 5 3 ° C のポリ (3 H B - c o - 3 H V) (日本モンサント製バイオボール D 4 0 0 G) を用い、溶解温度および成形温

度を 1 8 0 ° C とした以外は、実施例 1 と同様にして検討を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 0 2 6 】 【 比較例 3、4 】 比較のため、結晶性ポリマー (A) として、T<sub>m</sub> 1 8 0 ° C のポリ乳酸 (島津製作所 (株) 製ラクティ 1 0 1 2) または T<sub>m</sub> 1 5 3 ° C のポリ (3 H B - c o - 3 H V) (日本モンサント製バイオボール D 4 0 0 G) を用い、架橋性モノマーを使用せずに電子線照射を同条件で行った。結果を表 2 に示す。

【 0 0 2 7 】

【 表 1 】

10  
表 1

組成及び物性	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
組成 (重量部)						
ポリ乳酸 (T <sub>m</sub> = 115 ° C)	100	100	70	70	100	70
ポリ乳酸 (T <sub>m</sub> = 60 ° C)	—	—	30	30	—	30
ファンクシFA-731A	3	—	3	—	—	—
トリアルシアレート	—	3	—	3	—	—
物性						
溶解時の外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎
溶解時のゴム弾性	有	有	有	有	無	無
復元率 (%)	100	100	95	95	0	0
クロロホルム浸漬	不溶	不溶	膨潤	膨潤	溶解	溶解

【 0 0 2 8 】

【 表 2 】

表 2

組成及び物性	実施例		比較例	
	5	6	3	4
組成 (重量部)				
ポリ乳酸 (T <sub>m</sub> = 180 ° C)	100	—	100	—
ポリ (3HB-co-3HV) (T <sub>m</sub> = 153 ° C)	—	100	—	100
ファンクシFA-731A	3	3	—	—
物性				
溶解時の外観	◎	◎	◎	◎
溶解時のゴム弾性	有	有	無	無
復元率 (%)	90	95	0	0
クロロホルム浸漬	膨潤	膨潤	溶解	溶解

【 0 0 2 9 】

【 発明の効果 】 本発明により、活性エネルギー線の低照射線量で、耐溶媒性の向上した、溶解時のゴム弾性、形状記憶性を有する架橋成形体を得られ、これらのシ-

ト、フィルム、繊維、トレイ、容器、袋、被覆ケーブ

ル、チューブ、ベルトまたはギア等を製造することができた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

59/00

59/00

67/02

67/02

69/00

69/00

( 6 )

特開平 1 0 - 1 4 7 7 2 0

71/02  
77/00

71/02  
77/00